

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238788

(P2003-238788A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 F 0 7 1
C 0 8 F 8/16		C 0 8 F 8/16	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 1 0 0
C 0 8 L 33/10		C 0 8 L 33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-37877(P2002-37877)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 熊澤 貞紀

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 大目 裕千

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 松本 英樹

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、かつ透明性を有するポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれらからなる成形品を提供する。

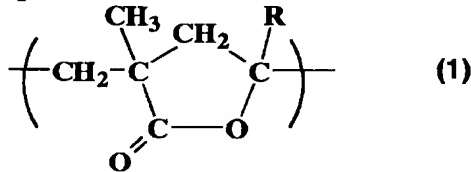
【解決手段】 本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、

(A) ポリ乳酸および (B) ラクトン環単位を含有する共重合体を含有することを特徴とする。(B) 共重合体は、メタクリル酸アルキルエステル成分単位20～95重量%、カルボン酸ビニルエステル成分単位0～5重量%およびラクトン環単位5～80重量%を含有することが望ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリ乳酸および (B) 下記一般式 (1) で表されるラクトン環単位を含有する共重合体を含有することを特徴とするポリ乳酸含有樹脂組成物。

【化1】



(ただし、式中のRは水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた基である。)

【請求項2】 前記 (B) 共重合体が、上記式 (1) で表されるラクトン環単位を5重量%以上含有し、かつ、ガラス転移温度が120℃以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項3】 前記 (B) 共重合体が、上記式 (1) で表されるラクトン環単位と共に、メタクリル酸アルキルエステル成分単位およびカルボン酸ビニルエステル成分単位から選ばれた少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項4】 前記 (B) 共重合体が、メタクリル酸アルキルエステル成分単位20～95重量%、カルボン酸ビニルエステル成分単位0～5重量%および上記式

(1) で表されるラクトン環単位5～80重量%を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂組成物中の前記 (A) ポリ乳酸と前記 (B) 共重合体が相溶化していることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリ乳酸含有樹脂組成物からなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れ、かつ透明性を有するポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれらからなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年では、地球環境保全の見地から、土中や水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解される生分解性ポリマーが注目されており、様々な生分解性ポリマーが開発されている。これらのうち熔融成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えばポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分と、エチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからな

る脂肪族ポリエステルおよびポリ乳酸などがよく知られている。

【0003】 なかでもポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点もおおよそ170℃と耐熱性を有していることから、熔融成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。

【0004】 しかしながら、ポリ乳酸はガラス転移温度が60℃付近にあり、この温度以上での熱変形や剛性低下が大きいと、汎用ポリマーに比べて耐熱性が劣るという問題点があった。

【0005】 この耐熱性の問題点を解決する方法としては、ポリ乳酸よりもガラス転移温度が高い樹脂を配合することが従来から行われているが、通常は両者の樹脂が非相溶であるため、その改良効果は十分ではなく、また透明な成形品が得られないという問題があった。

【0006】 一方、ポリ乳酸と相溶性を有する樹脂を混合する方法としては、例えば、Polymer, 39 (26), 6891 (1998) および Macromol. Chem. Phys., 201, 1295 (2000) などに、ガラス転移温度が約100℃であるポリメタクリル酸メチルと混合することにより、その樹脂組成物のガラス転移温度が向上することが記載されているが、この場合には耐熱性までを十分に改善するには至っていない。

【0007】

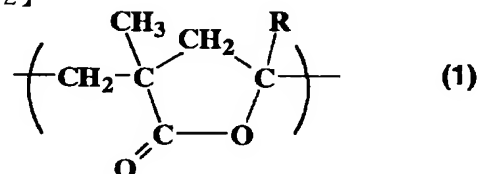
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果、達成されたものであり、その目的とするところは、耐熱性に優れ、かつ透明性を有するポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれらからなる成形品を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、(A) ポリ乳酸および (B) 下記一般式 (1) で表されるラクトン環単位を含有する共重合体を含有することを特徴とする。

【0009】

【化2】



(ただし、式中のRは水素原子、メチル基およびエチル

基から選ばれた基である。)なお、本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物においては、前記(B)共重合体が、上記式(1)で表されるラクトン環単位を5重量%以上含有し、かつ、ガラス転移温度が120℃以上であること、前記(B)共重合体が、上記式(1)で表されるラクトン環単位と共に、メタクリル酸アルキルエステル成分単位およびカルボン酸ビニルエステル成分単位から選ばれた少なくとも1種以上を含有すること、前記(B)共重合体が、メタクリル酸アルキルエステル成分単位20～95重量%、カルボン酸ビニルエステル成分単位0～5重量%および上記式(1)で表されるラクトン環単位5～80重量%を含有すること、および樹脂組成物中の前記(A)ポリ乳酸と前記(B)共重合体とが相溶化していることが、いずれも好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【0010】また、本発明の成形品は、上記に記載のいずれかのポリ乳酸含有樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)ポリ乳酸とは、L-乳酸および/またはD-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、本発明の目的を損なわない範囲であれば、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。

【0012】かかる他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどが挙げられ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールにエチレンオキドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、およびグリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-γ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピ

バロラクトン、δ-バレロラクトンなどのラクトン類などを使用することができる。

【0013】本発明においては、高い耐熱性を得るために、乳酸成分の光学純度が高いポリ乳酸を使用することが望ましく、総乳酸成分の内、L体あるいはD体が80モル%以上含まれることが好ましく、90モル%以上含まれることがさらに好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。

【0014】ポリ乳酸の製造方法としては、公知の重合方法を用いることができ、乳酸からの直接重合法およびラクチドを介する開環重合法などを採用することができる。

【0015】ポリ乳酸の分子量や分子量分布については、実質的に成形加工が可能であれば、特に限定されるものではないが、重量平均分子量としては、好ましくは1万以上、より好ましくは4万以上、特に好ましくは8万以上であるのがよい。ここでいう重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリメタクリル酸メチル(PMMA)換算の重量平均分子量である。

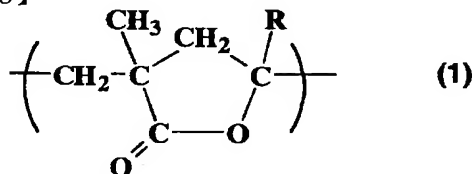
【0016】ポリ乳酸の融点については、特に限定されるものではないが、120℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがさらに好ましい。

【0017】本発明で用いられる(B)下記一般式

(1)で表されるラクトン環単位を含有する共重合体としては、特に限定されるものではないが、前記ラクトン環単位を5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、最も好ましくは15重量%以上含有するものを使用することができる。また、ガラス転移温度が120℃以上、より好ましくは130℃以上、最も好ましくは150℃以上であるものを使用することができる。

【0018】

【化3】



(ただし、式中のRは水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた基である。)

本発明で用いられる(B)共重合体において、上記式

(1)で表されるラクトン環単位以外の成分としては、特に限定されるものではないが、メタクリル酸アルキルエステル成分単位およびカルボン酸ビニルエステル成分単位から選ばれた少なくとも1種以上を含有することが好ましく、さらに、メタクリル酸アルキルエステル成分単位およびカルボン酸ビニルエステル成分単位を両方とも含有することがより好ましい。

【0019】本発明の(B)共重合体を製造する方法については、特に限定されるものではないが、メタクリル酸アルキルエステル成分単位およびカルボン酸ビニルエステル成分単位、必要に応じてその他のビニル系単量体を共重合することにより(C)原重合体とした後、かかる(C)原重合体を適当な触媒の存在下あるいは非存在下で加熱処理することにより、分子内で隣接するメタクリル酸アルキルエステル成分単位およびカルボン酸ビニルエステル成分単位から対応するカルボン酸飽和エステルを脱離(エステル交換)させ、分子内環化反応を行わせることによりラクトン環単位を含む共重合体を製造する方法を好ましく使用することができる。

【0020】この(C)原重合体を製造する際に用いられるメタクリル酸アルキルエステル系単量体としては、特に限定されるものではないが、炭素数1~6のアルキル基または置換アルキル基を持つメタクリル酸アルキルエステルが好適である。

【0021】メタクリル酸アルキルエステル系単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸クロロメチル、メタクリル酸2-クロロエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシルおよびメタクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、特にガラス転移温度の高い(B)共重合体を得られるという点では、メタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0022】また、カルボン酸ビニルエステル系単量体の具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバル酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、クロル酢酸ビニル、安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、酢酸イソプロペニルおよび酢酸1-ブテニルなどが挙げられ、特にガラス転移温度の高い(B)共重合体を得られるという点では、酢酸ビニルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0023】また、本発明の目的を損なわない範囲であれば、その他のビニル系単量体を共重合することができる。その他のビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -t-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、p-グリシジルスチレン、無水マレイン

酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、無水イタコン酸、フタル酸、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどが挙げられ、これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0024】これらの中でも、アクリル酸またはメタクリル酸は、加熱処理による分子内環化反応時に、メタクリル酸アルキルエステル成分単位との反応によりグルタル酸無水物構造を形成し、特にガラス転移温度の高い(B)共重合体を得られるため、好ましく用いられる。

【0025】これらの単量体を共重合する方法については、特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などの公知の重合方法を用いることができる。

【0026】本発明で用いる(B)共重合体は、(C)原重合体の分子鎖中で隣接するメタクリル酸アルキルエステル系単量体単位とカルボン酸ビニルエステル系単量体単位との間で環化(ラクトン化)することにより得ることができるため、(C)原重合体を製造する際にメタクリル酸アルキルエステル系単量体単位とカルボン酸ビニルエステル系単量体単位が交互に配列した構造をとることが好ましい。

【0027】例えば、カルボン酸ビニルエステル系単量体として酢酸ビニルを使用し、メタクリル酸アルキルエステル系単量体とラジカル共重合することによって

(C)原重合体を製造する場合には、これらのラジカル共重合性の観点から、低重合率で反応を停止することにより、交互性の高い(C)原重合体を製造することが可能となる。そして、この交互共重合性の高い(C)原重合体を加熱環化(ラクトン化)処理することにより、よりラクトン環単位含量が多く、かつガラス転移温度の高い(B)共重合体を得ることができるようになる。

【0028】ここで、カルボン酸ビニルエステル系単量体として酢酸ビニルを使用し、メタクリル酸アルキルエステル系単量体とラジカル共重合することによって

(C)原重合体を製造する場合の好ましい重合率としては、70%以下、より好ましくは50%以下である。重

合率が70%を越える場合には、共重合性に劣る酢酸ビニル単位の連鎖が分子中に数多く含まれるようになり、加熱環化（ラクトン化）処理後も未反応のままの酢酸ビニル単位が残存し、ガラス転移温度が十分に高くないため好ましくない。

【0029】また、(C) 原重合体の製造時に用いられる単量体混合物における各成分の好ましい配合割合は、メタクリル酸アルキルエステル系単量体が20～95重量%、より好ましくは30～80重量%、最も好ましくは40～60重量%、カルボン酸ビニルエステル系単量体が5～80重量%、より好ましくは30～70重量%、最も好ましくは40～60重量%であり、共重合可能な他のビニル系単量体については0～30重量%である。

【0030】メタクリル酸アルキルエステル系単量体量の割合が20重量%未満またはカルボン酸ビニルエステル系単量体量の割合が5重量%未満の場合には、(C) 原重合体の加熱処理によるラクトン環単位導入量が少なくなり、(B) 共重合体のガラス転移温度が十分に高くないため好ましくない。

【0031】本発明における(C) 原重合体の加熱による(B) 共重合体の製造方法については、特に限定されるものではないが、分子内環化（ラクトン化）反応の際に副成するカルボン酸飽和エステルを、減圧などの操作により系外に除去することが好ましい。例えば、上記

(C) 原重合体を減圧装置の備わった加熱器内において加熱処理し環化反応を行う方法、および上記(C) 原重合体をベントを有する昇温した押出機に通して加熱脱気することにより環化反応を行う方法などを好ましく用いることができる。

【0032】この加熱処理を行う際の温度としては、180～300℃が好ましく、特に200～280℃で好ましく行うことができる。すなわち、加熱処理温度が180℃未満の場合は、分子内環化（ラクトン化）反応が十分に完結しないため、ガラス転移温度が十分に高くないだけでなく、再加熱成形時に成形品が発泡する傾向となるため好ましくない。また、加熱処理温度が300℃を越える場合には、ポリマーが分解し始め、着色する傾向となるため好ましくない。

【0033】また、(C) 原重合体を加熱処理する際には、分子内環化反応（ラクトン化）を促進させる触媒として、(C) 原重合体100重量部に対し、酸、アルカリおよび塩化合物から選ばれた1種以上を0.01～1重量部添加することが好ましい。これら酸、アルカリおよび塩化合物については、特に限定されるものではなく、酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸およびリン酸メチルなどを使用することができる。塩基性触媒としては、金属水酸化物、アミン類、イミン類、アルカリ金属誘導体アルコキシド類および水酸化アンモニウム塩

などを使用することができる。さらに、塩系触媒としては、酢酸金属塩、ステアリン酸金属塩および炭酸金属塩などを使用することができ、特に水和物である塩が好ましく用いられる。

【0034】本発明で用いる(B) 共重合体における各共重合成分の割合としては、メタクリル酸アルキルエステル系単位が、好ましくは20～95重量%、より好ましくは30～90重量%、最も好ましくは40～80重量%であり、カルボン酸ビニルエステル系単位が、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～3重量%、最も好ましくは0.5～2.5重量%であり、ラクトン環単位が、好ましくは5～80重量%、より好ましくは10～80重量%、最も好ましくは15～80重量%であることが望ましい。カルボン酸ビニルエステル系単位の割合が5重量%を越える場合には、(B) 共重合体のガラス転移温度が十分に高くないため好ましくない。また、共重合可能なその他のビニル系単量体の割合は、好ましくは0～65重量%である。

【0035】本発明で用いる(B) 共重合体は、メルトフローレート（温度：(B) 共重合体のガラス転移温度+100℃、荷重：98N）が、5g/10分以上であることが好ましく、溶融成形加工性が良いという点では、さらに10g/10分以上、特に15g/10分以上であることが好ましい。

【0036】本発明で用いる(B) 共重合体の極限粘度については、特に限定されるものではないが、溶融成形加工性が良いという点では、溶媒としてクロロホルムを用いて、30℃で測定した極限粘度が、0.2～1.0dl/gであることが好ましく、さらには0.3～0.7dl/gであることがより好ましい。

【0037】本発明における(A) ポリ乳酸と(B) ラクトン環単位を含有する共重合体との組成比は、(A) 成分/(B) 成分（重量比）で99/1～1/99の範囲、好ましくは95/5～5/95の範囲である。

【0038】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、(A) ポリ乳酸と(B) ラクトン環単位を含有する共重合体とを含有することを特徴とするが、特に相溶性配合物であることが好ましい。ここでいう「相溶性」とは、分子レベルで非晶相内に均一相を形成する重合体の混合物を説明するために用いられる。すなわち、配合物の一方または両方が結晶相および非晶相の両方を形成する場合の相溶性とは、非晶相が分子レベルで混合していることを意味する。

【0039】配合物中の相溶性の判断は、いくつかの方法で行うことができる。

【0040】相溶性について判断する最も一般的な方法は、ガラス転移温度で判断する方法である。つまり、相溶性配合物中では、ガラス転移温度が各々単独のものより変化し、多くの場合には単一のガラス転移温度を示すからである。(A) ポリ乳酸と(B) ラクトン環単位を

含有する共重合体との配合物においても、この方法を用いることができ、本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物では、ポリ乳酸単独のガラス転移温度よりも高い温度を示す。この場合のガラス転移温度の測定方法としては、示差走査型熱量計（DSC）で測定する方法および動的粘弾性試験により測定する方法のいずれも用いることができる。

【0041】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物に対しては、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤（ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、天然繊維、有機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックスファイバー、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、合成マイカ、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスパルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土など）、安定剤（ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系およびシアノアクリレート系などの紫外線吸収剤および酸化防止剤）、滑剤または可塑剤（高級脂肪酸や酸エステル系および酸アミド系、さらに高級アルコールなど）、離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステラアמידおよびエチレンワックスなど）、着色防止剤（亜リン酸塩、次亜リン酸塩など）、難燃剤（ハロゲン系難燃剤、燐系やシリコン系の非ハロゲン系難燃剤など）、染料および顔料を含む着色剤、結晶核剤（タルク、有機カルボン酸金属塩など）および帯電防止剤などの添加剤を含有させてもよい。これらの添加剤は単独ないし2種以上を併用して用いることができる。

【0042】また、本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど）および熱硬化性樹脂（例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など）および軟質熱可塑性樹脂（例えばエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体など）などの少なくとも1種以上をさらに含有させることができる。

【0043】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物の製造方法については、特に限定されるものではないが、例えば（A）ポリ乳酸、（B）ラクトン環単位を含有する共重

合体および必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、一軸または二軸押出機で均一に熔融混練する方法や、溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられる。

【0044】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、射出成形や押出成形などの方法によって、各種成形品に加工し利用することができる。

【0045】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物からなる成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、フィルム、繊維およびシートなどが挙げられ、フィルムの場合には、未延伸、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルムとして、繊維の場合には、未延伸系、延伸系、超延伸系などの各種繊維として利用することができる。

【0046】また、これら本発明の成形品、フィルムおよび繊維は、電気・電子部品、建築部材、自動車部品および日用品など各種用途に利用することができる。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに詳細に説明する。ここで、実施例中の部数は、重量部を示す。

【0048】なお、上記および下記実施例中の各種特性の評価は、次に説明する方法にしたがって行った。

〔ガラス転移温度（T_g）〕動的粘弾性測定装置（東洋ボールドウィン製レオバイプロンDDV-II-EA）によりtanδを測定し、そのピーク値をガラス転移温度とした。測定条件は、チャック間30mmの引張りモード用セルに試験片を装着した後、昇温速度2℃/分、周波数3.5Hzに設定した。試験片の成形は、プレス成形機を用い、200℃で5分間加圧後、30℃のプレス成形機を用いて2分間冷却し、厚み約0.05mmのプレスフィルムを作製し、これを40mm×2mmの短冊状に切り出すことにより行い、これを試験片とした。

〔貯蔵弾性率（E'）〕動的粘弾性測定装置（東洋ボールドウィン社製レオバイプロンDDV-II-EA）により貯蔵弾性率（E'）の値を求めた。測定条件および試験片の成形は、上記T_g測定の際の記載と同一である。

〔透明性〕目視により三段階で判定した。すなわち、透明性が高い場合（良好）は○、やや濁りがある場合（やや不良）は△、白濁し不透明な場合（不良）は×とした。

【0049】〔参考例1〕（A）ポリ乳酸の製造

（A-1）L-ラクチド：50部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、120℃で均一に溶解させた後、温度を140℃にし、オクチル酸錫：0.05部を加えた後、1時間重合反応させた。重合反応終了後、反応物をクロロホルムに溶解させ、メタノール（クロロホルムの10倍量）中で攪拌しながら沈殿させ、モノマーを完全に除去して、ポリ-L-乳酸（A-1）を得た。得られた（A-1）のT_gは59℃であった。

【0050】[参考例2] (B) ラクトン環単位を含有する共重合体の製造

(B-1) 窒素吹き込み管、冷却管、攪拌装置、滴下漏斗および水浴を備えた1リットルの四つ口フラスコに、窒素パージを行いながら、酢酸ビニル：20重量部、溶媒としてベンゼン：200重量部、および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル：0.5部を仕込んだ。次いで浴温を60℃にて攪拌しながら、メタクリル酸メチル：80重量部を滴下漏斗より連続的に2時間で添加した。続いて、この重合反応液を室温まで冷却した後、この重合反応液に対して過剰のn-ヘキサン中に投入して、重合物を沈殿させ、これを濾過して分別した。

【0051】次いで、得られた重合物を80℃にて熱風乾燥させることにより、原共重合体(C-1)を白色粉末として得た。このとき重合率は67%であった。

【0052】さらに、この(C-1)を、スクリュウ径30mm、L/Dが25のベント付き同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製、PCM-30)のホッパー口より供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で熔融押出すことにより、ペレット状のラクトン環単位を含有する共重合体(B-1)を得た。

【0053】得られた(B-1)のT_gは126℃であった。

【0054】得られた(B-1)について、¹H-NMRスペクトルを測定し、0.8~1.1ppmのピークがメタクリル酸メチル単位およびラクトン環単位のα-メチル基の水素、1.6~1.9ppmのピークはポリマー主鎖のメチレン基の水素、2.0~2.1ppmのピークは酢酸ビニル単位のメチル基の水素、3.6ppmのピークはメタクリル酸メチル単位のカルボン酸エステル(—COOCH₃)の水素、4.8~5.1ppmのピークは酢酸ビニル単位およびラクトン環単位のα-水素と帰属し、スペクトルの積分比から各共重合単位の組成を計算した結果、下記のとおりであった。

【0055】メタクリル酸メチル単位：88.0重量%
ラクトン環単位：12.0重量%

酢酸ビニル単位：0.0重量%

(B-2) 酢酸ビニル：50重量部、メタクリル酸メチル：50重量部とした以外は(B-1)と同様にして共重合を行い、原共重合体(C-2)を白色粉末として得た。このとき重合率は38%であった。

【0056】得られた(C-2)について、真空下220℃で5時間熱処理することにより、固形状のラクトン環単位を含有する共重合体(B-2)を得た。

【0057】得られた(B-2)のT_gは、150℃であった。

【0058】また、得られた(B-2)について、¹H-NMRスペクトルを測定し、その積分比から各共重合単位の組成を計算した結果、下記のとおりであった。

【0059】メタクリル酸メチル単位：55.8重量%
ラクトン環単位：42.0重量%

酢酸ビニル単位：2.2重量%

(B-3) 窒素吹き込み管、冷却管、攪拌装置、滴下漏斗および水浴を備えた1リットルの四つ口フラスコに、窒素パージを行いながら、酢酸ビニル：50重量部、溶媒としてのベンゼン：200重量部、および重合開始剤としてのアゾイソブチロニトリル：0.5部を仕込んだ。次いで、浴温を60℃にて攪拌しながら、メタクリル酸メチル：50重量部を滴下漏斗より連続的に2時間で添加し、さらに60℃で5時間攪拌を行った。続いて、この重合反応液を室温まで冷却した後、この重合反応液に対して過剰のn-ヘキサン中に投入して、重合物を沈殿させ、これを濾過して分別した。

【0060】次いで、得られた重合物を80℃にて熱風乾燥させることにより、原共重合体(C-3)を白色粉末として得た。このとき重合率は87%であった。

【0061】得られた(C-3)について、真空下220℃で5時間熱処理することにより、固形状のラクトン環単位を含有する共重合体(B-3)を得た。

【0062】得られた(B-3)のT_gは121℃であった。

【0063】得られた(B-3)について、¹H-NMRスペクトルを測定し、その積分比から各共重合単位の組成を計算した結果、下記のとおりであった。

【0064】メタクリル酸メチル単位：53.8重量%
ラクトン環単位：22.0重量%

酢酸ビニル単位：24.2重量%

[参考例3] ポリメタクリル酸メチルの準備

(D-1) アルドリッチ社製(重量平均分子量12万)を使用した。T_gは、103℃であった。

【0065】[実施例1~4、比較例1~2] ポリ乳酸(A-1)、共重合体(B-1)、(B-2)、(B-3)およびポリメタクリル酸メチル(D-1)を、それぞれ表1に示す配合割合で、二軸押出機に供給し、温度210℃で熔融押出し、ペレット状のポリ乳酸含有樹脂組成物を得た。

【0066】各ペレットから得た試験片について物性を測定した結果を表1に併せて示した。また、実施例4および比較例1の試験片について、貯蔵弾性率およびtanδを測定した結果を図1に示した。

【0067】

【表1】

	配 合 組 成				評 価 結 果	
	ポリ乳酸	共重合体	ポリメタクリル酸メチル	混合比（重量部）	T _g （℃）	透明性
実施例 1	A-1	B-1	-	A-1/B-1:70/30	77	○
実施例 2	A-1	B-2	-	A-1/B-2:70/30	81	○
実施例 3	A-1	B-3	-	A-1/B-3:70/30	75	○
実施例 4	A-1	B-3	-	A-1/B-3:50/50	82	○
比較例 1	A-1	-	-	-	59	○
比較例 2	A-1	-	D-1	A-1/D-1:70/30	70	○

20

表1および図1結果からは以下のことが明らかである。

【0068】すなわち、実施例1～4と比較例1との比較から、ポリ乳酸にラクトン環単位を含有する共重合体を混合することにより、単一のガラス転移温度を示す相溶性配合物が得られ、その相溶性配合物がポリ乳酸単独よりも耐熱性に優れ、透明性を有する材料となったことがわかる。

【0069】また、図1の結果からは、実施例4が比較例1に比べて、より高温領域まで弾性率が保持されていることがわかる。また、 $\tan \delta$ のピークが単一のまま高温側にシフトしていることから、実施例4においては相溶性配合物が得られ、その相溶性配合物のガラス転移温度が、比較例1（ポリ乳酸単独）よりも向上していることがわかる。

【0070】さらに、実施例1～3と比較例2との比較

から、ポリ乳酸にラクトン環単位を含有する共重合体を混合することにより、ポリ乳酸にポリメタクリル酸メチルを混合した相溶性配合物よりも耐熱性に優れ、かつ透明性を有する材料となったことがわかる。

【0071】

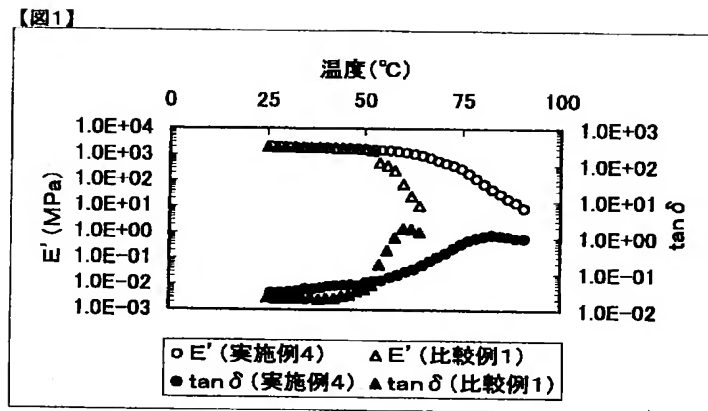
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、耐熱性に優れ、かつ透明性を有するポリ乳酸含有樹脂組成物を得ることができ、このポリ乳酸含有樹脂組成物からなる成形品は、電気・電子部品、建築部材、自動車部品および日用品など各種用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例4および比較例1の試験片について、貯蔵弾性率および $\tan \delta$ を測定した結果を示すチャートである。

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 熊木 治郎
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4F071 AA33 AA43 AA78 AH03 AH07
AH12
4J002 BG05X BG06X BG07X BG08X
CF18W GC00 GL00 GN00
GQ00
4J100 AG02R AG03R AG04R AG06R
AG08R AL03Q AL08Q AL09Q
AU29P BA03Q BB01Q BB01R
BC04Q BC04R BC43R BC53P
CA04 CA05 CA31 HA17 HA61
JA11 JA28 JA43 JA57 JA67

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238788

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08F 8/16

C08J 5/00

C08L 33/10

(21)Application number : 2002-037877

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 15.02.2002

(72)Inventor : KUMAZAWA SADANORI

OOME HIROKAZU

MATSUMOTO HIDEKI

KUMAKI JIRO

(54) POLYLACTIC ACID-CONTAINING RESIN COMPOSITION AND MOLDED ITEM MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid-containing resin composition which is transparent and excellent in heat resistance; and to provide a molded item made therefrom.

SOLUTION: The resin composition contains (A) polylactic acid and (B) a copolymer containing lactone ring units. Preferably, the copolymer B contains 20-95 wt.% alkyl methacrylate component units, 0-5 wt.% vinyl carboxylate component units, and 5-80 wt.% lactone ring units.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A polylactic acid content resin composition containing a copolymer containing a lactone ring unit expressed with polylactic acid and the (B) following general formula (1).

[Formula 1]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

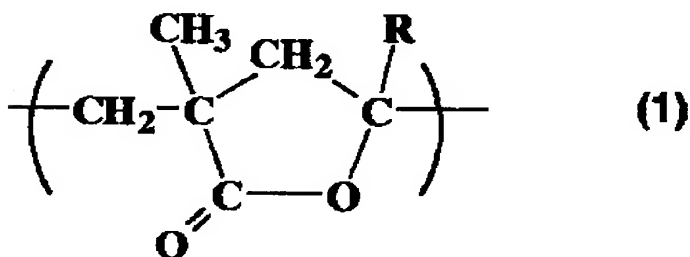
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A polylactic acid content resin composition containing a copolymer containing a lactone ring unit expressed with polylactic acid and the (B) following general formula (1).

[Formula 1]



(However, R in a formula is the basis chosen from the hydrogen atom, the methyl group, and the ethyl group.)

[Claim 2]The polylactic acid content resin composition according to claim 1 which the aforementioned (B) copolymer contains a lactone ring unit expressed with the above-mentioned formula (1) 5% of the weight or more, and is characterized by glass transition temperature being not less than 120 **.

[Claim 3]The polylactic acid content resin composition according to claim 1 or 2, wherein the aforementioned (B) copolymer contains at least one or more sorts chosen from a methacrylic acid alkyl ester component unit and a carboxylic acid vinyl ester component unit with a lactone ring unit expressed with the above-mentioned formula (1).

[Claim 4]The aforementioned (B) copolymer 20 to 95 % of the weight of methacrylic acid alkyl ester component units, A polylactic acid content resin composition given in any 1 paragraph of claims 1-3 containing 5 to 80 % of the weight of lactone ring units expressed with 0 to 5 % of the weight of carboxylic acid vinyl ester component units, and the above-mentioned formula (1).

[Claim 5]A polylactic acid content resin composition given in any 1 paragraph of claims 1-4, wherein the

aforementioned (A) polylactic acid in a resin composition and the aforementioned (B) copolymer have compatibility-ized.

[Claim 6]Mold goods becoming any 1 paragraph of claims 1-5 from a polylactic acid content resin composition of a statement.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the mold goods which consist of the polylactic acid content resin composition and them which are excellent in heat resistance and have transparency.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the biodegradable polymer decomposed by operation of the microorganism which exists in the inside of the ground or underwater under natural environment attracts attention from the standpoint of global environmental protection, and various biodegradable polymer is developed. As biodegradable polymer in which melt molding is [among these] possible, for example Aliphatic dicarboxylic acid components, such as polyhydroxybutyrate, polycaprolactone and succinic acid, and adipic acid, Aliphatic polyester, polylactic acid, etc. which consist of glycol components, such as ethylene glycol and butanediol, are known well.

[0003]Especially, cost of polylactic acid is comparatively cheap, and since the melting point also has about 170 ** and heat resistance, it is expected as biodegradable polymer in which melt molding is possible. By these days, since lactic acid which is a monomer comes to be cheaply manufactured by the bacterial coupling using a microorganism and polylactic acid can be further produced by low cost, the use as general purpose grade polymer has also come to be considered not only as biodegradable polymer.

[0004]However, polylactic acid had glass transition temperature near 60 **, and since the heat modification beyond this temperature and the reduction of rigidity were large, there was a problem that heat resistance was inferior compared with general purpose grade polymer.

[0005]Although blending resin whose glass transition temperature is higher than polylactic acid was performed from the former as a method of solving this heat-resistant problem, since it was usually immiscible in both resin, there was a problem that transparent mold goods were not fully obtained as for that improvement effect.

[0006]As a method of on the other hand mixing with polylactic acid the resin which has compatibility, Polymer, 39 (26), and 6891 (1998) — and — To Macromol.Chem.Phys, 201, 1295 (2000), etc. [for example,] Although it is indicated that the glass transition temperature of that resin composition improves when glass transition temperature is mixed with the poly methyl methacrylate which is about 100 **, it has not fully come to improve even heat resistance in this case.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]as a result of considering solution of the problem in the conventional technology mentioned above as a technical problem, this invention is attained and comes out. the purpose is to provide the mold goods which consist of the polylactic acid content resin composition and

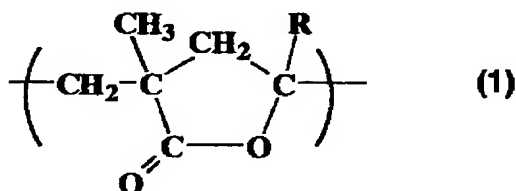
them which are alike, and are excellent and have transparency.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, a polylactic acid content resin composition of this invention contains a copolymer containing a lactone ring unit expressed with (A) polylactic acid and the (B) following general formula (1).

[0009]

[Formula 2]



(However, R in a formula is the basis chosen from the hydrogen atom, the methyl group, and the ethyl group.) In the polylactic acid content resin composition of this invention in addition, The aforementioned (B) copolymer contains the lactone ring unit expressed with the above-mentioned formula (1) 5% of the weight or more, and glass transition temperature's being not less than 120 °C and the aforementioned (B) copolymer with the lactone ring unit expressed with the above-mentioned formula (1). At least one or more sorts chosen from the methacrylic acid alkyl ester component unit and the carboxylic acid vinyl ester component unit are contained, The aforementioned (B) copolymer contains 5 to 80 % of the weight of lactone ring units expressed with 20 to 95 % of the weight of methacrylic acid alkyl ester component units, 0 to 5 % of the weight of carboxylic acid vinyl ester component units, and the above-mentioned formula (1), And each thing which the aforementioned (A) polylactic acid in a resin composition and the aforementioned (B) copolymer have compatibility-ized is desirable conditions, and acquisition of the further outstanding effect can be expected by applying these conditions.

[0010] Mold goods of this invention become the above from one polylactic acid content resin composition of the statements.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Although (A) polylactic acid used by this invention is polymer which makes a main constituent L-lactic acid and/or D-lactic acid, as long as it is a range which does not spoil the purpose of this invention, other copolymer components other than lactic acid may be included.

[0012] As other starting copolymer component units, they are mentioned by polyvalent carboxylic acid, polyhydric alcohol, hydroxycarboxylic acid, lactone, etc., and, for example specifically, Oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, Sebacic acid, dodecane dione acid, fumaric acid, cyclohexanedicarboxylic acid, Terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, Polyvalent carboxylic acid, such as 5-sodium sulfoisophtharate and 5-tetrabutylphosphoniumsulfoisophthalic acid. Ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, heptane diol, Hexandiol, octanediol, nonanediol, Deccan diol, 1,4-cyclohexane dimethanol, neopentyl glycol, glycerin, Trimethylolpropane, pentaerythritol, bisphenol A, The aromatic polyhydric alcohol to which the bisphenol

was made to carry out the addition reaction of the ethylene oxide, Polyhydric alcohol classes, such as a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and polytetramethylene glycol, glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, Hydroxycarboxylic acid, such as 4-hydroxyvaleric acid, 6-hydroxycaproic acid, and hydroxybenzoic acid. And lactone, such as glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, beta propiolactone, delta-butyrolactone, beta- or gamma-butyrolactone, PIBARO lactone, and delta-valerolactone, can be used.

[0013] In order to obtain high heat resistance in this invention, it is desirable to use polylactic acid with high optical purity of a lactic acid component, the inside of the total lactic acid component, L object, or D object — more than 80 mol % — being contained is preferred — more than 90 mol % — being contained is still more preferred — more than 95 mol % — especially the thing included is preferred.

[0014] A publicly known polymerization method can be used as a manufacturing method of polylactic acid, and the ring-opening-polymerization method through the direct polymerization method and lactide from lactic acid, etc. can be adopted.

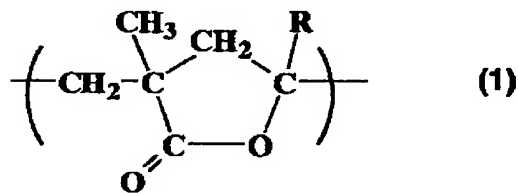
[0015] As weight average molecular weight, it is [10,000 or more / 40,000 or more] preferably good [if the fabricating operation is substantially possible, it is not limited in particular, but] about the molecular weight and molecular weight distribution of polylactic acid, more preferably that it is 80,000 or more especially preferably. Weight average molecular weight here is the weight average molecular weight of the poly-methyl-methacrylate (PMMA) conversion measured with the gel permeation chromatography (GPC) using hexafluoro isopropanol as a solvent.

[0016] Although not limited in particular for the melting point of polylactic acid, it is preferred that it is not less than 120 **, and it is still more preferred that it is not less than 150 **.

[0017] As a copolymer containing the lactone ring unit expressed with the (B) following general formula (1) used by this invention, Although not limited in particular, what is contained 15% of the weight or more most preferably can be more preferably used for said lactone ring unit 10% of the weight or more 5% of the weight or more. Glass transition temperature can use more preferably not less than 120 ** of things [not less than 130 ** of] which are not less than 150 ** most preferably.

[0018]

[Formula 3]



(However, R in a formula is the basis chosen from the hydrogen atom, the methyl group, and the ethyl group.)

In the (B) copolymer used by this invention, as ingredients other than the lactone ring unit expressed with the above-mentioned formula (1), It is preferred to contain at least one or more sorts chosen from the methacrylic acid alkyl ester component unit and the carboxylic acid vinyl ester component unit, although not limited in particular, It is more preferred to contain a methacrylic acid alkyl ester component unit and a

carboxylic acid vinyl ester component unit both.

[0019]About the method of manufacturing the (B) copolymer of this invention. Although not limited in particular, a methacrylic acid alkyl ester component unit and a carboxylic acid vinyl ester component unit, By heat-treating applied (C) original polymer under existence of a suitable catalyst or nonexistence, after considering it as (C) original polymer by carrying out copolymerization of the other vinyl system monomers if needed, Carboxylic acid saturated ester corresponding from the methacrylic acid alkyl ester component unit and carboxylic acid vinyl ester component unit which adjoin by intramolecular is desorbed (ester interchange), The method of manufacturing a copolymer including a lactone ring unit can be preferably used by making intramolecular cyclization perform.

[0020]Especially as a methacrylic acid alkyl ester system monomer used when manufacturing this (C) original polymer, although not limited, methacrylic acid alkyl ester with an alkyl group or a substituted alkyl group of the carbon numbers 1-6 is preferred.

[0021]As an example of a methacrylic acid alkyl ester system monomer, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic acid n-propyl, N-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, methacrylic acid n-hexyl, Cyclohexyl methacrylate, methacrylic acid chloromethyl, methacrylic acid 2-chloroethyl, Methacrylic acid 2-hydroxyethyl, methacrylic acid 3-hydroxypropyl, Methacrylic acid 2,3,4,5,6-pentahydroxy hexyl, methacrylic acid 2,3,4,5-tetrahydroxypentyl, etc. are mentioned, and methyl methacrylate is most preferably used in that the (B) copolymer especially with a high glass transition temperature is obtained. These can use its one sort or two sorts or more.

[0022]As an example of a carboxylic acid vinyl ester system monomer, Formic acid vinyl, vinyl acetate, vinyl propionate, butanoic acid vinyl, pivalic-acid vinyl, Caproic acid vinyl, caprylic acid vinyl, stearic acid vinyl, chloroacetic-acid vinyl, Benzoic acid vinyl, vinyl cyclohexane carboxylic acid, isopropenyl acetate, acetic acid 1-butenyl, etc. are mentioned, and vinyl acetate is most preferably used in that the (B) copolymer especially with a high glass transition temperature is obtained. These can use its one sort or two sorts or more.

[0023]If it is a range which does not spoil the purpose of this invention, copolymerization of the other vinyl system monomers can be carried out. As other vinyl system monomers, styrene, alpha-methylstyrene, o-methylstyrene, p-methylstyrene, o-ethylstyrene, p-ethylstyrene, Aromatic vinyl system monomers, such as p-t-butylstyrene, acrylonitrile, Vinyl cyanide system monomers, such as a methacrylonitrile and ethacrylonitrile, Itaconic acid glycidyl, allyl glycidyl ether, styrene p-glycidyl ether, p-glycidyl styrene, a maleic anhydride, maleic acid monoethyl ester, Itaconic acid, itaconic acid anhydride, phthalic acid, N-methylmaleimide, N-ethyl malei mide, N-cyclohexylmaleimide, N-phenylmaleimide, acrylamide, Methacrylamide, N-methylacrylamide, butoxy methylacrylamide, N-propylmethacrylamide, acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, Acrylic acid aminoethyl, acrylic acid propyl aminoethyl, methacrylic acid, Dimethylaminoethyl methacrylate, methacrylic acid ethylaminopropyl, methacrylic acid phenyl aminoethyl, methacrylic acid cyclohexylamino ethyl, N-vinyldiethylamine, N-acetylvinyl amine, Allylamine, meta-allylamine, N-methylallylamine, p-aminostyrene, 2-isopropenyl-oxazoline, 2-vinyl-oxazoline, 2-acroyl-oxazoline, 2-styryl oxazoline, etc. are mentioned, and these can use independent thru/or two sorts or more.

[0024]Also in these, since glutar acid anhydride structure is formed by a reaction with a methacrylic acid

alkyl ester component unit and the (B) copolymer especially with a high glass transition temperature is obtained at the time of intramolecular cyclization by heat-treatment, acrylic acid or methacrylic acid is used preferably.

[0025] Especially about a method of carrying out copolymerization of these monomers, it is not limited and publicly known polymerization methods, such as mass polymerization, solution polymerization, suspension polymerization, and an emulsion polymerization, can be used.

[0026] Since the (B) copolymer used by this invention can be obtained by cyclizing between a methacrylic acid alkyl ester system monomeric unit and a carboxylic acid vinyl ester system monomeric unit which adjoin in a chain of (C) original polymer (lactonization), (C) When manufacturing an original polymer, it is preferred to take structure which a methacrylic acid alkyl ester system monomeric unit and a carboxylic acid vinyl ester system monomeric unit arranged by turns.

[0027] For example, vinyl acetate is used as a carboxylic acid vinyl ester system monomer, In manufacturing (C) original polymer by carrying out radical copolymerization to a methacrylic acid alkyl ester system monomer, it becomes possible from these radical copolymeric viewpoints to manufacture high (C) original polymer of alternation nature by suspending a reaction by low conversion. and high (C) original polymer of this alternating copolymerization nature — heating — cyclization (lactonization) — more [a lactone ring unit content / and] (B) copolymers with a high glass transition temperature can be obtained now by processing.

[0028] As desirable conversion in a case of manufacturing (C) original polymer, it is 50% or less more preferably 70% or less by using vinyl acetate as a carboxylic acid vinyl ester system monomer, and carrying out radical copolymerization to a methacrylic acid alkyl ester system monomer here. when conversion exceeds 70%, many chains of a vinyl acetate unit inferior to copolymeric come to be included in a molecule — heating — cyclization (lactonization) — since a still unreacted vinyl acetate unit remains and glass transition temperature does not become high enough, after processing is not preferred.

[0029] A blending ratio with each preferred ingredient in a monomeric mixture used at the time of manufacture of (C) original polymer, A methacrylic acid alkyl ester system monomer more preferably 20 to 95% of the weight 30 to 80 % of the weight, Most preferably, five to 80% of the weight, a carboxylic acid vinyl ester system monomer is 40 to 60 % of the weight most preferably, and is 0 to 30 % of the weight about other copolymerizable vinyl system monomers 30 to 70% of the weight 40 to 60% of the weight.

[0030] When a rate of less than 20 % of the weight or the amount of carboxylic acid vinyl ester system monomers is less than 5 % of the weight, a rate of the amount of methacrylic acid alkyl ester system monomers, (C) Since a lactone ring unit introduction amount by heat-treatment of an original polymer decreases and glass transition temperature of the (B) copolymer does not become high enough, it is not desirable.

[0031] although it is not especially what is limited about a manufacturing method of the (B) copolymer by heating of (C) original polymer in this invention — intramolecular — cyclization (lactonization) — it is preferred to remove carboxylic acid saturated ester which sub** in the case of a reaction out of a system by operation of decompression etc. For example, a method of heat-treating above-mentioned (C) original polymer in a warmer with which a pressure reducing device was equipped, and performing ring closure, a method of performing ring closure by letting pass and carrying out the heat deairing of the above-mentioned

(C) original polymer to an extrusion machine which has a vent and which carried out temperature up, etc. can be used preferably.

[0032]As a temperature at the time of performing this heat-treatment, 180–300 °C is preferred and it can carry out preferably at 200–280 °C especially. namely, a case where heat-treatment temperature is less than 180 °C — intramolecular — cyclization (lactonization) — since it becomes a tendency in which glass transition temperature does not only become high enough, but mold goods foam at the time of reheating shaping since a reaction is not fully completed, it is not desirable. When heat-treatment temperature exceeds 300 °C, since polymer begins to decompose and serves as a tendency to color, it is not desirable.

[0033]When heat-treating (C) original polymer, it is preferred to carry out 0.01–1 weight-section addition of the one or more sorts chosen from acid, alkali, and a salt compound to (C) original polymer 100 weight section as a catalyst which promotes intramolecular cyclization (lactonization). About these acid, alkali, and especially a salt compound, it is not limited and chloride, sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, phosphoric acid, phosphorous acid, phenylphosphonic acid, phosphoric acid methyl, etc. can be used as an acid catalyst. As a basic catalyst, metal hydroxide, amines, imine, alkaline metal derivative alkoxides, an ammonium hydroxide salt, etc. can be used. As a salt system catalyst, acetic acid metal salt, metal stearate, carbonic acid metal salt, etc. can be used, and a salt which is especially a hydrate is used preferably.

[0034]If each copolymer component in the (B) copolymer used by this invention carries out comparatively, A methacrylic acid alkyl ester system unit preferably 20 to 95 % of the weight, It is 40 to 80 % of the weight most preferably 30 to 90% of the weight, A carboxylic acid vinyl ester system unit more preferably zero to 5% of the weight 0 to 3 % of the weight, It is 0.5 to 2.5 % of the weight most preferably, and a lactone ring unit is preferred and it is more preferably desirable that it is 15 to 80 % of the weight most preferably ten to 80% of the weight five to 80% of the weight. When a rate of a carboxylic acid vinyl ester system unit exceeds 5 % of the weight, since glass transition temperature of the (B) copolymer does not become high enough, it is not desirable. A rate of other copolymerizable vinyl system monomers is 0 to 65 % of the weight preferably.

[0035]The (B) copolymer used by this invention is a melt flow rate (glass transition temperature of +100 °C of a temperature:(B) copolymer). Load: It is preferred that 98N are 5g/10 minutes or more, and it is preferred that not less than 10 moreg/10 minutes of melt molding processability is 15g/10 minutes or more especially at a point that it is good.

[0036]About limiting viscosity of the (B) copolymer used by this invention. Although not limited in particular, it is preferred that limiting viscosity which melt molding processability measured at 30 °C with a point that it is good using chloroform as a solvent is 0.2 – 1.0 dl/g, and it is more preferred that they are further 0.3 – 0.7 dl/g.

[0037]Composition ratios of (A) polylactic acid in this invention and a copolymer containing (B) lactone ring unit are the (A) ingredient / (B) ingredient (weight ratio), and are the range of 99 / 1 – 1/99, and a range which are 95 / 5 – 5/95 preferably.

[0038]Although a polylactic acid content resin composition of this invention is characterized by containing (A) polylactic acid and a copolymer containing (B) lactone ring unit, it is preferred that it is especially a compatibility compound. It is used in order to explain amorphism Aichi a mixture of a polymer which forms a uniform phase as "compatibility" here with a molecular level. That is, compatibility in case both both [one side or] form both a crystal phase and an amorphism phase means that an amorphism phase is being mixed

with a molecular level.

[0039]A judgment of compatibility in a compound can be made by some methods.

[0040]The most general method of judging about compatibility is the method of judging with glass transition temperature. That is, in a compatibility compound, it is because glass transition temperature changes from an independent thing respectively and shows a single glass transition temperature in many cases. (A) Also in a compound of polylactic acid and a copolymer containing (B) lactone ring unit, this method can be used and a polylactic acid content resin composition of this invention shows a temperature higher than a polylactic acid independent glass transition temperature. All of a method of measuring as a measuring method of glass transition temperature in this case by a method and dynamic viscosity sex test which are measured with a differential scanning calorimeter (DSC) can be used.

[0041]As opposed to a polylactic acid content resin composition of this invention, a range which does not spoil the purpose of this invention — a bulking agent (glass fiber and carbon fiber.) A metal fiber, a natural fiber, organic textiles, a glass flake, a glass bead, a ceramic fiber, A ceramic bead, asbestos, Huaras Tena Ito, talc, clay, Mica, a sericite, zeolite, bentonite, montmorillonite, Synthetic mica, dolomite, kaolin, fines silicic acid, feldspar powder, potassium titanate, A milt balloon, calcium carbonate, magnesium carbonate, barium sulfate, A calcium oxide, an aluminum oxide, titanium oxide, aluminum silicate, Silicon oxide, gypsum fibrosum, a novaculite, a dawsonite, clay, etc., stabilizer (a hindered phenol system, a benzotriazol system, and a benzophenone series.) An ultraviolet ray absorbent and antioxidants, such as a benzoate system and a cyanoacrylate system, Lubricant or a plasticizer (higher fatty acid, an acid ester system, and an acid-amide system, further higher alcohol etc.), Release agents (montanic acid and its salt, its ester, its half ester, stearyl alcohol, Stera AMAIDO, an ethylene wax, etc.), coloration inhibitor (phosphite, hypophosphite, etc.), Additive agents containing fire retardant (a halogen series flame retardant, non-halogen flame retardant of a phosphorus system or a silicone series, etc.), a color, and paints, such as colorant, nucleus agents (talc, organic-carboxylic-acid metal salt, etc.), and a spray for preventing static electricity, may be made to contain. These additive agents can use together and use independent thru/or two sorts or more.

[0042]In the range which does not spoil the purpose of this invention to a polylactic acid content resin composition of this invention. other thermoplastics (for example, polyethylene, polypropylene, and an acrylic resin.) Polyamide, polyphenylene sulfide resin, polyether ether ketone resin, Polyester, polysulfone, polyphenylene oxide, polyacetal, thermosetting resin (for example, phenol resin.), such as polyimide and polyether imide elasticity thermoplastics (for example, ethylene / glycidyl methacrylate copolymer.), such as melamine resin, polyester resin, silicone resin, and an epoxy resin a polyester elastomer, a polyamide elastomer, ethylene / propylene terpolymer, ethylene / butene-1 copolymer, etc. — etc. — at least one or more sorts can be made to contain further

[0043]About a manufacturing method of a polylactic acid content resin composition of this invention. In more than the melting point although not limited in particular, after blending other additive agents beforehand [a copolymer and if needed] which contain (A) polylactic acid and (B) lactone ring unit, for example, A method of carrying out melt kneading uniformly with one axis or a twin screw extruder, a method of removing a solvent, after mixing in a solution, etc. are used preferably.

[0044]A polylactic acid content resin composition of this invention can be processed and used for various mold goods by methods, such as injection molding and extrusion molding.

[0045]As mold goods which consist of a polylactic acid content resin composition of this invention, An injection-molded product, an extrusion-molding article, a blow molded article, a film, textiles, a sheet, etc. are mentioned, and when it is a film, in the case of textiles, it can use as various films, such as un-extending, uniaxial stretching, and biaxial stretching, as various textiles, such as an undrawn yarn, a full oriented yarn, and super-drawing thread.

[0046]Mold goods, a film, and textiles of these this inventions can be used for various applications, such as an electric electronic component, a building component, autoparts, and daily needs.

[0047]

[Example]This invention constitutes according to an example hereafter, and an effect is explained still in detail. Here, number of copies in an example shows a weight section.

[0048]Evaluation of the various characteristics in the above and the following example was performed in accordance with the method explained below.

[Glass transition temperature (T_g)] tandelta was measured with the dynamic viscoelasticity measuring device (Oriental Baldwin LEO Vibron DDV-II-EA), and the peak value was made into glass transition temperature. After the measuring condition equipped the 30-mm cell for tension modes with the specimen between zippers, it was set as the frequency of 3.5 Hz by heating-rate/of 2 **. Using the press-forming machine, it cooled for 2 minutes after application of pressure using a 30 ** press-forming machine for 5 minutes at 200 **, the press film about 0.05 mm thick was produced, and shaping of a specimen was performed by starting this 40 mm x 2 mm in the shape of a strip of paper, and made this the specimen.

[Storage modulus (E')]

The value of the storage modulus (E') was calculated with the dynamic viscoelasticity measuring device (Oriental Baldwin LEO Vibron DDV-II-EA). Shaping of a measuring condition and a specimen is the same as that of the statement of the paragraph of the above-mentioned T_g measurement.

[Transparency] It judged by viewing in three steps. case [namely,] (good) transparency is high — O and the case (slightly poor) where there is muddiness a little — ** — it became cloudy, and when opaque (poor), it was considered as x.

[0049][The reference example 1] Manufacture (A-1) L-lactide of (A) polylactic acid: The polymerization reaction was carried out for 1 hour, after temperature's being 140 ** under a nitrogen atmosphere after making it dissolve uniformly at 120 **, and adding tin octylate:0.05 copy in the reaction vessel in which the agitating device attached 50 copies. Dissolved the reactant in chloroform after the end of a polymerization reaction, and it was made to precipitate, agitating in methanol (10 times the amount of chloroform), the monomer was removed thoroughly, and Polly L-lactic acid (A-1) was obtained. T_g obtained (A-1) was 59 **.

[0050][Reference example 2] Performing a nitrogen purge in the 1-l. 4 mouth flask provided with the manufacture (B-1) nitrogen entrainment pipe of the copolymer containing (B) lactone ring unit, the condenser tube, the agitating device, the tap funnel, and the water bath. Vinyl acetate: Benzene:200 weight section was taught as 20 weight sections and a solvent, and the azo-isobutyro-dinitrile:0.5 copy was taught as a polymerization initiator. Subsequently, methyl methacrylate:80 weight section was added in 2 hours more nearly continuously than a tap funnel, agitating bath temperature at 60 **. Then, after cooling this polymerization reaction liquid to a room temperature, it supplied in superfluous n-hexane to this polymerization reaction liquid, polymer was settled, and this was filtered and classified.

[0051]Subsequently, the original copolymer (C-1) was obtained as white powder by carrying out hot air drying of the obtained polymer at 80 **. At this time, conversion was 67%.

[0052]furthermore -- this (C-1) -- the screw diameter of 30 mm and ratio of length to diameter from the hopper mouth of the said direction rotation [with a vent] biaxial extrusion machine (the Ikegai make, PCM-30) of 25, [supply and] The copolymer (B-1) containing the lactone ring unit of a pellet type was obtained by melting extrusion ***** on the resin temperature of 250 **, and the conditions of 100 rpm of screw rotation speed.

[0053]Tg obtained (B-1) was 126 **.

[0054]A ¹H-NMR spectrum is measured about having been obtained (B-1), A 0.8-1.1 ppm peak Hydrogen of alpha-methyl group of a methyl methacrylate unit and a lactone ring unit, A 1.6-1.9 ppm peak Hydrogen of the methylene group of polymer backbone, A 2.0-2.1 ppm peak Hydrogen of the methyl group of a vinyl acetate unit, A 3.6 ppm peak Hydrogen of the carboxylate (-COOCH₃) of a methyl methacrylate unit, The 4.8-5.1 ppm peak was as follows, as a result of belonging with alpha-hydrogen of a vinyl acetate unit and a lactone ring unit and calculating the presentation of each copolymerization unit from the integration ratio of a spectrum.

[0055]methyl methacrylate unit: -- 88.0-% of the weight lactone ring unit: -- 12.0-% of the weight vinyl acetate unit: -- 0.0-% of the weight (B-2) vinyl acetate: -- 50 weight section, Methyl methacrylate: Except having considered it as 50 weight sections, copolymerization was performed like (B-1) and the original copolymer (C-2) was obtained as white powder. At this time, conversion was 38%.

[0056>About having been obtained (C-2), the copolymer (B-2) containing the lactone ring unit of a solid state was obtained by heat-treating at 220 ** under a vacuum for 5 hours.

[0057]Tg obtained (B-2) was 150 **.

[0058]It was as follows, as a result of measuring a ¹H-NMR spectrum and calculating the presentation of each copolymerization unit from the integration ratio about having been obtained (B-2).

[0059]methyl methacrylate unit: -- 55.8-% of the weight lactone ring unit: -- 42.0-% of the weight vinyl acetate unit: -- a 2.2-% of the weight (B-3) nitrogen entrainment pipe. Vinyl acetate:50 weight section, benzene:200 weight section as a solvent, and the azo-isobutyro-dinitrile:0.5 copy as a polymerization initiator were taught to the 1-l. 4 mouth flask provided with the condenser tube, the agitating device, the tap funnel, and the water bath, performing a nitrogen purge. Subsequently, agitating bath temperature at 60 **, methyl methacrylate:50 weight section was added in 2 hours more nearly continuously than a tap funnel, and churning was performed at 60 more ** for 5 hours. Then, after cooling this polymerization reaction liquid to a room temperature, it supplied in superfluous n-hexane to this polymerization reaction liquid, polymer was settled, and this was filtered and classified.

[0060]Subsequently, the original copolymer (C-3) was obtained as white powder by carrying out hot air drying of the obtained polymer at 80 **. At this time, conversion was 87%.

[0061>About having been obtained (C-3), the copolymer (B-3) containing the lactone ring unit of a solid state was obtained by heat-treating at 220 ** under a vacuum for 5 hours.

[0062]Tg obtained (B-3) was 121 **.

[0063]It was as follows, as a result of measuring a ¹H-NMR spectrum and calculating the presentation of each copolymerization unit from the integration ratio about having been obtained (B-3).

[0064]methyl methacrylate unit: — 53.8-% of the weight lactone ring unit: — 22.0-% of the weight vinyl acetate unit: — the preparation (D-1) Aldrich make (weight average molecular weight 120,000) of 24.2-% of the weight [reference example 3] poly methyl methacrylate was used. T_g was 103 **.

[0065][Examples 1-4 and comparative examples 1-2] polylactic acid (A-1), a copolymer (B-1), (B-2), (B-3), and poly methyl methacrylate (D-1) by the blending ratio shown in Table 1, respectively. The twin screw extruder was supplied and melt extruding and the polylactic acid content resin composition of the pellet type were obtained at the temperature of 210 **.

[0066]About the specimen obtained from each pellet, the result of having measured physical properties was combined with Table 1, and was shown. The result of having measured a storage modulus and tandelta was shown in drawing 1 about the specimen of Example 4 and the comparative example 1.

[0067]

[Table 1]

	配 合 組 成				評 価 結 果	
	ポリ乳酸	共重合体	ポリメタクリルメチル	混合比 (重量部)	T _g (℃)	透明性
実施例 1	A - 1	B - 1	—	A-1/B-1:70/30	7 7	○
実施例 2	A - 1	B - 2	—	A-1/B-2:70/30	8 1	○
実施例 3	A - 1	B - 3	—	A-1/B-3:70/30	7 5	○
実施例 4	A - 1	B - 3	—	A-1/B-3:50/50	8 2	○
比較例 1	A - 1	—	—	—	5 9	○
比較例 2	A - 1	—	D - 1	A-1/D-1:70/30	7 0	○

The following things are clear from Table 1 and the drawing 1 result.

[0068]That is, it turns out that the compatibility compound which shows a single glass transition temperature to polylactic acid by mixing the copolymer containing a lactone ring unit was obtained from comparison with Examples 1-4 and the comparative example 1, and the compatibility compound excelled [twist / polylactic acid independent] in heat resistance, and it became the material which has transparency.

[0069]The result of drawing 1 shows that the elastic modulus is held more for Example 4 to a high temperature region compared with the comparative example 1. Since it has shifted to the elevated-temperature side while the peak of tandelta has been single, it turns out that a compatibility compound is obtained in Example 4 and the glass transition temperature of the compatibility compound is improving rather than the comparative example 1 (polylactic acid independent).

[0070]It turns out that it became the material which excels the compatibility compound which mixed poly

methyl methacrylate to polylactic acid by mixing the copolymer which contains a lactone ring unit in polylactic acid in heat resistance, and has transparency from comparison with Examples 1-3 and the comparative example 2.

[0071]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, the mold goods which can obtain the polylactic acid content resin composition which is excellent in heat resistance and has transparency, and consist of this polylactic acid content resin composition can be used conveniently for various applications, such as an electric electronic component, a building component, autoparts, and daily needs.

Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]Drawing 1 is a chart which shows the result of having measured a storage modulus and tandelta, about the specimen of Example 4 and the comparative example 1.

[Translation done.]